

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08G 18/36, 18/12, C08J 9/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/23491 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03959</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juni 1999 (08.06.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 102214 15. Oktober 1998 (15.10.98) PT</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: STIELAU, Martin [DE/PT]; Melides Caveira, P-7570 Grandola (PT).</p> <p>(74) Anwalt: HAFT, VON PUTTKAMER, BERNGRUBER, CZY- BULKA; Franziskanerstrasse 38, D-81669 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CN, IN, JP, MX, US, eu- ropäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN

(57) Abstract

A method for producing polyurethane pre-polymers and foamed plastics, using natural soya oil. Soya oil forms OH groups in the presence of a polyol in a pre-polymerization process. Said OH groups react with NCO groups of an isocyanate.

(57) Zusammenfassung

Zur Herstellung von Polyurethan-Präpolymeren und Schaumstoffen wird natürliches Sojaöl verwendet. Es wurde festgestellt, das Sojaöl in einem Präpolymerisationsverfahren in Gegenwart von einem Polyol OH-Gruppen bildet, die mit den NCO-Gruppen des Isocyanats reagieren.

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan, einschließlich Polyurethanpräpolymeren. Sie hat auch die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Polyurethans bzw. Präpolymers zum Gegenstand.

Es ist bekannt, Rizinusöl, also einen Naturrohstoff, mit Polyisocyanat zu Polyurethan umzusetzen. Rizinusöl besteht zu 80-85 Gew.-% aus Rizinolsäureglycerid, also einem Triol mit etwa 5,2% reaktiven OH-Gruppen. Aufgrund des hohen OH-Wertes bedarf die Umsetzung von Rizinusöl jedoch einer großen Menge Polyisocyanat, was zu hohen Herstellungskosten führt.

Der Erfinder hat in dem portugisischen Patent 86.688 bereits Pflanzenöle ohne OH-Gruppen als besonders geeignete Weichmacher in Präpolymeren vorgeschlagen. Im Hinblick auf Sojaölepoxid gehört die Gewinnung von Polyolen durch partielle Öffnung des Oxiranringes mit Alkohol zum Stand der Technik.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Polyurethanherstellungskosten herabzusetzen.

Es wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, dass die Umsetzung des Polyisocyanats mit einem Polyol, wie Rizinusöl, in Gegenwart von Sojaöl durchgeführt wird.

Gemische von Polyolen, insbesondere Rizinusöl mit Sojaöl sind kostengünstig und im Gemisch mit Polyisocyanaten weniger viskos.

Das Sojaöl erscheint auf den ersten Blick als Weichmacher zu funktionieren, es tritt jedoch nach der Reaktion des überschüssigen Polyisocyanat mit anderen OH-Gruppen eine feste Bindung des Sojaöls auf.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass sich natürliches Sojaöl in ein Polyol während der Herstellung von Polyurethan-Präpolymeren und -schaumstoffen umwandelt. Das heißt, in dem Präpolymerisationsverfahren in Gegenwart eines Polyols bildet natürliches Sojaöl OH-Gruppen, die mit den NCO-Gruppen des Polyisocyanats reagieren.

So wurde festgestellt, dass ein Gemisch von Rizinusöl und Sojaöl mit einer entsprechenden Menge von Polyisocyanat nach Präpolymerisation im Kontakt mit Luftfeuchtigkeit voll aushärtet, was bedeutet, dass das Sojaöl, das ursprünglich nicht mit Isocyanaten reagiert, während der Reaktion des überschüssigen Isocyanats in ein Polyol umgewandelt worden ist.

Als Polyisocyanat werden vorzugsweise Diisocyanate eingesetzt, beispielsweise 4,4'-Methylendi-(phenylisocyanat). Als Polyole werden erfindungsgemäß insbesondere Triole verwendet, vorzugsweise Rizinusöl.

Das Sojaöl wird dabei vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 0,2 bis 5, insbesondere 0,5 bis 2 Teilen und besonders bevorzugt etwa einem Teil je Gewichtsteil Rizinusöl verwendet.

Bezogen auf das Polyol wird das Sojaöl vorzugsweise in einer Menge von 10 g bis 300 g, insbesondere 70 g bis 200 g, je OH-Mol-Equivalent des Polyols eingesetzt. Ein OH-Mol-Equivalent bedeutet dabei, das Molekulargewicht des Polyols, dividiert durch seine (reaktiven) OH-Gruppen.

Das Mol-Verhältnis der NCO-Gruppen des Polyisocyanats zu den OH-Gruppen des Polyols beträgt vorzugsweise 1 bis 4 : 1, insbesondere 2 bis 3 : 1.

Die Umsetzung des Polyisocyanats mit dem Polyol und dem Sojaöl erfolgt vorzugsweise zunächst zu einem Präpolymeren mit freien Isocyanat-Gruppen. Dazu wird das Polyisocyanat bei der Reaktion mit dem Polyol und dem Sojaöl in einem stöchiometrischen Überschuss eingesetzt, der beispielsweise so bemessen ist, dass 3% bis 30%, insbesondere etwa 10% der NCO-Gruppen nicht umgesetzt werden.

Das so erhaltene Präpolymer kann durch Hinzufügen von Verbindungen mit aciden OH-Gruppen, insbesondere Wasser, durch Umsetzung der überschüssigen, freien Isocyanatgruppen ausgehärtet werden. Auch können dazu bekannte Katalysatoren zur Polyurethan-Herstellung, z.B. Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), verwendet werden.

Beispiel 1

100 g Rizinusöl werden mit 100 g Sojaöl vermischt. Das Gemisch wird unter Rühren auf etwa 150°C erwärmt und bei dieser Temperatur etwa 30 min gehalten. Nach Abkühlung auf etwa 70°C werden etwa 200 g MDI ("44V20" der Firma Bayer) unter Rühren unter Ausschluss von Feuchtigkeit hinzugefügt und das Ganze etwa 1 Std. bei 90°C gehalten. Das so erhaltene Präpolymer härtet mit Luftfeuchtigkeit zu einem äußerst resistentem Film aus.

Beispiel 2

100 g des nach dem Beispiel 1 hergestellten Präpolymers werden mit 5 g Wasser und 0,3 g DBTL vermischt. Nach exo-

thermer Reaktion erhält man einen Hartschaum mit guten Festigkeits- und chemischen Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan, bei dem ein Polyisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Polyisocyanats mit dem Polyol in Gegenwart von Sojaöl durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sojaöl in einer Menge von 10 g bis 300 g, bezogen auf ein OH-Mol-Equivalent des Polyols, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mol-Verhältnis der NCO-Gruppen des Polyisocyanats zu den OH-Gruppen des Polyols 1 bis 4 : 1 beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyol Rizinusöl verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung eines Präpolymeren mit freien Isocyanat-Gruppen das Polyisocyanat bei der Umsetzung mit dem Polyol und dem Sojaöl im Überschuss eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymere mit einer Verbindung, die aciden Wasserstoff enthält, umgesetzt wird.

7. Verwendung des nach einem der vorstehenden Ansprüchen hergestellten Polyurethans zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoff.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymere nach Anspruch 6 zur Herstellung des Polyurethan-Schaumstoffs eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03959

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/36 C08G18/12 C08J9/08</p>		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED</p>		
<p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C08J</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 256 355 A (HENKEL KGAA) 24 February 1988 (1988-02-24) page 3, line 29 - line 30; claims 1,3	1-8
A	GB 947 973 A (DR. BECK & CO., GMBH) page 2, line 71 - line 106; example I	1-4
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>		
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">18 October 1999</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">22/10/1999</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p style="text-align: center;">European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">Angiolini, D</p>

Best Available Copy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03959

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 256355	A	24-02-1988	
		DE 3626223 A	04-02-1988
		AU 597704 B	07-06-1990
		AU 7635587 A	04-02-1988
		CA 1293584 A	24-12-1991
		DK 401987 A	03-02-1988
		FI 873325 A, B,	03-02-1988
		JP 63041523 A	22-02-1988
		US 4742087 A	03-05-1988
		ZA 8705695 A	02-02-1988
<hr/>			
GB 947973	A		
		DE 1261260 B	
<hr/>			

INTERNÄTIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03959

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/36 C08G18/12 C08J9/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 256 355 A (HENKEL KGAA) 24. Februar 1988 (1988-02-24) Seite 3, Zeile 29 - Zeile 30; Ansprüche 1,3	1-8
A	GB 947 973 A (DR. BECK & CO., GMBH) Seite 2, Zeile 71 - Zeile 106; Beispiel I	1-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. Oktober 1999	22/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Angiolini, D
--	---

Best Available Copy

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 256355 A	24-02-1988	DE 3626223 A	04-02-1988
		AU 597704 B	07-06-1990
		AU 7635587 A	04-02-1988
		CA 1293584 A	24-12-1991
		DK 401987 A	03-02-1988
		FI 873325 A, B,	03-02-1988
		JP 63041523 A	22-02-1988
		US 4742087 A	03-05-1988
		ZA 8705695 A	02-02-1988
<hr/>			
GB 947973 A		DE 1261260 B	
<hr/>			